

Anlage zur Eingabe vom 26.05.2006 – Einspruch gegen EP 1 194 256 B1



Europäisches Patentamt

(1)

European Patent Office

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 347 668

Office européen des brevets

A2

D5

(2)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 89110461.4

(51) Int. Cl. 4 B22F 9/18, C22B 34/24,
C22B 5/04

(22) Anmeldetag: 09.06.89

(30) Priorität: 22.06.88 DE 3820960

(1) Anmelder: Hermann C. Starck Berlin GmbH &

Co. KG
Postfach 2540 Werk Goslar
D-3380 Goslar 1(DE)

(40) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
27.12.89 Patentblatt 89/52

(2) Erfinder: Behrens, Dieter
Hopfenring 7
D-3388 Bad Harzburg 1(DE)

(60) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE ES FR GB IT

(7) Vertreter: Steiling, Lothar, Dr. et al
c/o Bayer AG Konzernverwaltung RP Patente
Konzern
D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

(9) Feinkörnige hochreine Erdsäuremetallpulver, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie deren Verwendung.

(2) Die vorliegende Erfindung betrifft aus Agglomeraten bestehende Erdsäuremetallpulver für pulvermetallurgische Anwendungen zur Herstellung von Sinterkörpern, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie deren Verwendung.

Family

US 4954169

EP 0 347 668 A2

Feinkörnige hochreine Erdsäuremetallpulver, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie deren Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft aus Agglomeraten bestehende Erdsäuremetallpulver für pulvermetallurgische Anwendungen zur Herstellung von Sinterkörpern, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie deren Verwendung.

5 Gemäß der DE-A 37 08 853, nach der u.a. Kaliumheptafluorotantalat bei einer Temperatur oberhalb 600 °C in eine Inertsalzschmelze eingesetzt wird, gewinnt man Erdsäuremetalle metallothermisch aus komplexen Halogeniden der Erdsäuremetalle durch Reduktion mit Alkali- oder Erdalkalimetallen, und zwar bei solchen Temperaturen, bei denen die an der Reaktion beteiligten Salze in schmelzflüssiger Form vorliegen.

10 Die exotherme Reduktionsreaktion führt nach den Angaben in der DE-A 37 08 853 zu einer Erwärmung der Reaktionsmischung auf über 700 °C. Die Reaktion wird danach noch 4,5 Stunden bei 850 °C gehalten, wobei die Salzschmelze zusammen mit dem Tantal-Sediment gerührt wird.

In einem besonderen Beispiel dieser Patentschrift wird die Zugabe von Alkalimetall und Tantalsalz auf mehrere Einzelschritte verteilt und die Endtemperatur auf 730 °C gehalten.

15 Generell wird bei diesem Verfahren kontinuierlich oder schrittweise das Tantalsalz und das Reduktionsmetall in Teilmengen in den Reaktor eingesetzt, um die Temperaturbedingungen bei der exothermen Reaktion der Komponenten zu kontrollieren und zu steuern.

Den bekannten Verfahren des Standes der Technik ist gemeinsam, daß man generell von einer Salzschmelze ausgeht, die zur Kontrolle der stark exothermen Reaktion meist noch inerte Verdünnungssalze enthält und in der das Tantalsalz (Kaliumheptafluorotantalat) in jedem Falle in schmelzflüssiger Form 20 vorliegt, bevor das Reduktionsmetall zugeführt wird.

Die Reaktionstemperaturen liegen in allen Fällen mindestens oberhalb 600 °C und die gerührte Salzschmelze wird immer für eine gewisse Zeit bei erhöhter Temperatur gehalten, um die vollständige Umsetzung der Reaktanden zu gewährleisten. Es wird allerdings auch gefordert, die Höchsttemperatur der Reaktionsmasse möglichst niedrig zu halten, die resultierenden Endprodukte bestehen jedoch nach dem 25 Erkalten der Salzschmelzen immer aus kompakt-stückigem Material in Form von festen Alkalosalzbrocken, in denen die Metallpulver ungleichmäßig verteilt sind und die immer durch Brechen und Mahlen zerkleinert werden müssen, bevor sie dem Auswaschprozeß zugeführt werden.

Die nach dem Stand der Technik bekannten Verfahren zur Herstellung der Ventilmetallpulver weisen daher vielerlei Nachteile auf, von denen im Zusammenhang mit der Aufgabe der Erfindung folgende von 30 besonderer Bedeutung sind.

Das Aufschmelzen der Komponenten (Inertsalze und Erdsäuremetallkomplexsalze) erfordert Temperaturen, welche ihrerseits warmfeste und korrosionsfeste Reaktorwerkstoffe notwendig machen. Das Rühren der Schmelze führt naturgemäß zum Abrieb des Tiegelwandmaterials und zu Kontakten des entstehenden Tantalpulvers mit der Reaktorwand, woraus schädliche metallische Verunreinigungen des Produktes aus 35 dem Tiegelmaterial resultieren. Außerdem verdichten sich in einer gerührten Salzschmelze die Metallpulver-Partikel durch thermische und mechanische Einflüsse (Schmiede-Effekte) und erleiden dadurch unerwünschte Oberflächenverluste.

Verfahren nach dem Stand der Technik, bei denen die Salzschmelze nicht mechanisch bewegt wird, leiden unter dem Mangel einer unvollständigen Umsetzung der Reaktionspartner und erfordern einen hohen 40 Überschuß an Reduktionsmitteln oder entsprechend lange Verweilzeiten im Hochtemperaturbereich.

Extrem reine Erdsäuremetallpulver erfordern deshalb bei ihrer Herstellung einen hohen operativen Aufwand, z.B. durch Verwendung von Inlets aus artigem Blechen im Innern des Reaktors. Diese haben jedoch nur begrenzte Standzeiten und sind darüber hinaus sehr teuer.

45 Die ebenfalls bekannten "Pasten-Verfahren", z.B. gemäß DE-C 25 17 180, bei denen die Reaktanden in pastenförmiger Mischung durch Initialzündung zur Reaktion gebracht und ohne Rühren eine Zeitlang auf höherer Temperatur gehalten werden müssen, führen beim Zünden zur spontanen Überhitzung der Reaktionsmischung, womit das Schmelzen der beteiligten Salze einhergeht. Eine Kontrolle der Reaktionskinetik ist dabei nicht möglich. Wie bereits oben erwähnt, führen auch hierbei die langen Verweilzeiten des Rohpulvers in der heißen Salzschmelze zu grobkörnigen Tantalpulvern, deren Durchschnitts-Korngrößen, 50 nach der Luft-Durchdringungsmethode gemessen (FISHER-SUB-SIEVE-SIZER, -ASTM-Norm B 330/82) in allen Fällen Werte von 1 Mikrometer übersteigen.

Es war daher die Aufgabe der Erfindung, hochreine Erdsäuremetallpulver mit geringerer Durchschnittskorngröße zur Verfügung zu stellen, welche die Nachteile der nach den bekannten Verfahren hergestellten Metallpulver für Kondensator-Anwendungen nicht aufweisen.

Es wurden nun gefunden, daß diese Forderungen in hervorragender Weise erfüllt werden durch aus

Agglomeraten bestehende Erdsäuremetallpulver, welche dadurch gekennzeichnet sind, daß die durchschnittliche Korngröße der Agglomerate nicht mehr als 2,0 µm, bevorzugt nicht mehr als 1,7 µm, beträgt und die Agglomerate aus primären Einzelkörpern bestehen, deren durchschnittliche Korngröße nicht mehr als 0,7 µm beträgt. (Bestimmt nach FISHER-SUB-SIEVE-SIZER).

5 Diese Erdsäuremetallpulver sind Gegenstand dieser Erfindung.

Sie sind gekennzeichnet durch besondere Eigenschaften bezüglich der chemischen Reinheit, geringer Partikelgröße, großer spezifischer Oberfläche und sehr gutem Fließverhalten bei der pulvermetallurgischen Verarbeitung.

In einer bevorzugten Ausführungsform passieren 100 % der Agglomerate eine Sieb einer Maschenweite von 250 µm.

Die erfindungsgemäßen Erdsäuremetallpulver weisen bevorzugt einen Gesamt-Alkaligehalt von maximal 30 ppm auf wobei der Kaliumwert 10 ppm nicht übersteigt. Weiterhin weisen sie bevorzugt einen Gesamt-Gehalt an Eisen, Chrom und Nickel von maximal 30 ppm auf, wobei Chrom und Nickel jeweils 5 ppm nicht übersteigen. Besonders bevorzugt ist das Erdsäuremetall Tantal.

15 Es wurde gefunden, daß man die erfindungsgemäßen Erdsäuremetallpulver mit Hilfe der bekannten und üblichen alkalimetallocthermischen Reduktionsverfahren aus Erdsäuremetallsalzen in der Weise erhalten kann, daß man die Reaktionstemperatur bei der exothermen Reaktion der Erdsäuresalze mit dem Reduktionsmetall so hält, daß innerhalb der Reaktionscharge keine geschmolzenen Phasen der an der Reaktion beteiligten Salze auftreten.

20 Gegenstand der Erfindung ist somit auch ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Erdsäuremetallpulver mittels Umsetzung von Alkali-Erdsäure-Doppelhalogeniden und/oder Erdsäurehalogeniden mit Alkalimetall gegebenenfalls unter Zusatz von Inertsalzen in Form von Alkalihalogeniden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß die Umsetzung so durchgeführt wird, daß die Reaktionsmischung nicht als Schmelze vorliegt.

25 Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß Tantal- und/oder Niob-Salze eingesetzt werden und die Umsetzung bei Temperaturen unterhalb 600 °C, bevorzugt zwischen 400 und 600 °C, durchgeführt wird.

Besonders gute Ergebnisse werden dabei erreicht, wenn die Tantalsalze Alkaliheptafluorotantalate sind und als Niobsalze Alkaliheptafluoroniobate und als Reduktionsmetalle flüssige Alkalimetalle eingesetzt 30 werden:

Vorzugswise wird bei der Reduktion von Erdsäuremetallsalzen mit flüssigem Alkalimetall die ungeschmolzene Reaktionsmasse gerührt, um eine gleichmäßige und vollständige Umsetzung der Reaktionspartner zu gewährleisten.

35 Besonders bevorzugt ist beim erfindungsgemäßen Verfahren das Tantalsalz Kaliumheptofluorotantalat und das Reduktionsmetall flüssiges Natrium. Ebenso ist es aber auch vorteilhaft möglich, als Tantalsalz Natriumheptafluorotantalat einzusetzen.

40 Man vermeidet eine direkte mechanische Einwirkung beim Rühren auf die primären Metallpartikel dadurch, daß diese im Verlaufe ihrer Entstehung in festes Alkalihalogenid eingebettet sind und damit von einer festen schützenden Alkalsalz-Hülle umgeben sind. Die abgekühlte Reaktionsmasse ist überraschenderweise auch von einer brüchig-spröden, körmigen und rieselfähigen Konsistenz, die es erlaubt, dieselbe als Schüttgut in den üblichen Waschprozeß einzubringen.

Nach dem Auswaschen der Rohprodukte zwecks Entfernung der begleitenden Alkalihalogenide mittels üblicher und bekannter Methoden erhält man sehr feine und extrem oberflächenreiche Erdsäuremetallpulver. Am Schluß der Waschprozedur wird das rohe Metallpulver noch einer oxidierenden Säurebehandlung 45 unterzogen, um eventuelle wasserunlösliche Verunreinigungen zu eluieren. Das aus dem Laugungsprozeß gewonnene Metallpulver kann anschließend einer schonenden thermischen Nachbehandlung, z.B. einer desoxidierenden Agglomeration (z. B. gemäß DE-C 31 30 392) unterzogen werden.

Das nach dem Waschprozeß anfallende Erdsäuremetallpulver weist Durchschnitts-Korngrößen (nach FSSS) von weniger als 0,7 Mikrometer auf.

50 Die Anwendung der erfindungsgemäßen feinen und hochreinen Erdsäuremetallpulver bietet Vorteile Überall dort, wo die Anforderungen durch die heute verfügbaren Erdsäuremetallpulver bisher nicht erfüllt wurden:

Pulvermetallurgisch hergestellte feindisperse Verbundwerkstoffe und Pseudolegierungen erfordern sehr feine und saubere Ausgangsstoffe. Erwähnt seien hier Niobhaltige Supraleiter der metallischen Art.

55 Für die Herstellung von Targets zur Oberflächenbedämpfung von mikroelektronischen Komponenten werden höchste Anforderungen an die Reinheit gestellt, wofür sich die erfindungsgemäßen Erdsäuremetallpulver anbieten.

Aber auch für die schmelz- oder sintermetallurgische Herstellung von Halbzeug wie Drähte, Bleche und

Folien werden hochreine und feine Erdsäuremetallpulver benötigt.

Im Vordergrund stehen allerdings die speziellen Anwendungsmöglichkeiten zur Herstellung von Elektrolyt-Kondensatoren, insbesondere Tantalkondensatoren.

Gegenstand der Erfindung ist somit auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Erdsäuremetallpulver für die Herstellung von Elektrolyt-Kondensatoren.

Im folgenden wird die Erfindung beispielhaft beschrieben. Die getroffene Auswahl soll jedoch nicht als Einschränkung der weiteren Verfahrens-Möglichkeiten verstanden werden.

10 Beispiel 1

In einem Extruder-Mischer der in der genannten DE-C 2 517 180 (Beispiel 1) verwendeten Art wurden unter Schutzgas nahezu stöchiometrische Mengen - mit 2 % Überschuß an Reduktionsmetall -aktiviertes (dekreptiertes) K_2TaF_7 und Natriummetall gemischt und in Portionen von jeweils 1 kg auf Schiffchen dosiert, die unter Schutzgas auf einem umlaufenden Transportband langsam in eine elektrisch beheizte Heizzone gefahren wurden. Die Heizzone wurde auf ein ansteigendes Temperaturprofil eingeregelt, das beginnend mit 300 °C auf 500 °C anstieg. Beim langsamen Durchfahren der Heizzone kam es zur langsamem Umsetzung der Reaktanden, ohne daß die Reaktionsmasse in den schmelzflüssigen Zustand gelangte. Eine Infrarotsensor-Messung ergab eine Oberflächentemperatur der Reaktionsmasse von ca. 580 °C als Maximalwert. Nach dem Durchlaufen der Kühlzone des Umlaufofens erhielt man einen schwammartigen Konglomerat von Alkalischmelze und Tantalmetall, das durch Zerdrücken leicht in eine schüttbare Konsistenz gebracht werden konnte. Das salzhaltige Rohprodukt wurde mit Wasser mehrfach gewaschen und nach Abnahme der Leitfähigkeit des Waschwassers mit verdünnter Schwefelsäure und etwas Wasserstoffperoxid nachgereinigt.

25

Beispiel 2

Der Versuch gemäß Beispiel 1 wurde mit Zusatz von 25 % der Menge des K_2TaF_7 an Inertsalz ($NaCl$) wiederholt, was etwa den Ausgangsbedingungen des Beispiels 1 der DE-C 25 17 180 entspricht. Es zeigte sich, daß sich der Einfluß des Inertsalzes auf den kinetischen Ablauf des Reduktionsprozesses in der Weise auswirkte, daß die gemessene Oberflächentemperatur der Reaktionsmasse nach Einsetzen der Reaktion nur auf maximal 530 °C anstieg. Insofern hat das Inertsalz eine reaktionsverzögernnde Wirkung, was der Lösung der erfindungsgemäßen Aufgabe zugute kommt. Das rohe Reaktionsprodukt war von ähnlicher Beschaffenheit wie das des Beispiels 1. Es wurde in analoger Weise weiterverarbeitet.

Beispiel 3

In einem mit Außenheizung versehenen zylindrischen Reaktionsbehälter aus Edelstahl mit hermetisch verschließbarem Deckel, der Durchführungen für die Rührvorrichtung und zum Einbringen von Reduktionsmetall, Tantalsalz und für eine Schutzgasspülung trägt, wurden 377 g Natriummetall in geschmolzener Form eingebracht und unter Schutzgas (Argon) auf 350 °C aufgeheizt. Unter Rühren wurden kontinuierlich 1253 g K_2TaF_7 in die Metallschmelze eingeschleust und zwar in der Weise, daß die maximale Reaktions-temperatur von 500 °C im Innern der Retorte nicht überschritten wurde. Nach Beendigung der Zugabe des Tantalsalzes wurde noch eine Nachreaktion über einen Zeitraum von 30 Minuten eingehalten, um die Umsetzung des Alkalimetalls zu vervollständigen. Nach dem Abkühlen des Tieges auf Raumtemperatur wurde das körnige und rieselfähige Produkt in schwach schwefelsaures Wasser eingetragen und danach mit destilliertem Wasser neutral gewaschen. Das feuchte Metallpulver wurde schließlich bei 110 °C im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

Beispiel 4

Die in Beispiel 3 verwendete Retorte konnte zur Versuchsdurchführung nach diesem ebenfalls bekannten Verfahren verwendet werden, wobei jetzt die Temperaturbegrenzung der Reduktionsreaktion für Spitzen-temperaturen auf maximal 600 °C gehalten wurde. Es wurden 1500 g dekrepitiertes K_2TaF_7 (vgl. Beispiel 1) und 750 g $NaCl$ in der Retorte vorgelegt und unter einem schwachen Argonstrom wurde die Mischung unter

Röhren langsam auf 400 °C aufgeheizt. In kleinen (undefinierten) Portionen wurde aus einer Vorlage flüssiges Natrium in die Retorte dosiert, wobei darauf geachtet wurde, daß die Retorte sich jeweils nur um maximal 100 °C erhitzte, so daß ca. 500 °C nicht überschritten wurden. Bei heruntergefahrenem Heizmantel wurde die Retorte gelegentlich mit einem Kaltluftgebläse gekühlt.

5 Nach dem Einbringen von 450 g flüssigem Natrium wurde die Reaktion bei 500 °C unter 20-minütigem Röhren zu Ende gebracht und die Charge abgekühlt. Das rieselfähige Produkt wurde ohne mechanische Hilfe aus der Retorte geschüttet und dem zuvor beschriebenen Waschprozeß unterworfen.

10 Beispiel 5

Der Versuch gemäß Beispiel 1 wurde mit Na₂TaF₇ und 25 % des Na₂TaF₇-Mengen an Intertsalz (NaCl) durchgeführt, was den Ausgangsbedingungen des Beispiels 1 der DE-C 2 517 180 entspricht.

15 Wie im Beispiel 2 wirkt sich der Einfluß des Intertsalzes auf den kinetischen Ablauf des Reduktionsprozesses aus. In diesem Fall wurde eine Oberflächentemperatur der Reaktionsmasse nach Reaktionsbeginn von maximal 550 °C erzielt.

Wie im Beispiel 2 hat das Intertsalz auch hier eine die Reaktionstemperatur senkende Wirkung. Das rohe Reaktionsprodukt war von etwa festerer Struktur als im Beispiel 2. Es wurde in analoger Weise weiterverarbeitet.

20

Vergleichsprobe

Als Vergleichsprobe dient im Folgenden ein Tantalmetallpulver für Kondensator-Anwendungen nach 25 dem Stand der Technik, wie es derzeit als höchstkapazitives Ta-Pulver PL-22000 der Anmelderin marktüblich ist.

Tabelle 1

30

Material-Eigenschaften der Endprodukte					
Untersuchungsergebnisse der unbehandelten Versuchsprodukte (Primär-Produkt)					
Produkt	Beisp. Nr. 1	Beisp. Nr. 2	Beisp. Nr. 3	Beisp. Nr. 4	Beisp. Nr. 5
Durchschnittskorngröße (FSSS) (Mikrometer)	0,7	0,5	0,3	0,4	0,6
Schlüttdichte (Scott) (g/inch ³)	13,5	11,6	10,1	10,8	12,1
BET-Oberfläche (m ² /g)	1,75	2,20	3,50	2,75	1,85

40

45

50

55

Anlage zur Eingabe vom 26.05.2006 – Einspruch gegen EP 1 194 256 B1

EP 0 347 668 A2

Tabelle 2

Untersuchung der bei 800 °C unter Schutzgas und Zusatz von Magnesium getemperten Roh-Pulver (Desoxidierte Agglomerate)						
Produkt	Beisp. Nr. 1	Beisp. Nr. 2	Beisp. Nr. 3	Beisp. Nr. 4	Beisp. Nr. 5	Vergl.-Probe
Durchschnittskorngröße (FSSS) (Mikrometer)	1,8	1,3	1,0	1,2	1,5	1,2
Schüttdichte (Scott) (g/inch ³)	20,8	18,8	18,0	19,2	19,8	20,5
BET-Oberfläche (m ² /g)	0,75	0,83	1,05	0,98	0,78	0,65
Fließverhalten ^{a)}	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(-)

^{a)} Das Fließverhalten wird nach ASTM B213-77 gemessen, wobei man die Probemenge von 50 g Tantalpulver durch einen konischen Metalltrichter mit definierten Austrittsöffnungen ausfließen lässt.
Der Meßwert wird in sec. Auslaufze t angegeben. Im vorliegenden Fall wurde das Fließverhalten danach beurteilt, ob die Probe ohne Störung durch eine Öffnung von 0,1 inch frei hindurchfließt.
(+) = freifließend; (-) = nicht fließend

Tabelle 3

Chemische Analysen						
Produkt	Beisp. Nr. 1	Beisp. Nr. 2	Beisp. Nr. 3	Beisp. Nr. 4	Beisp. Nr. 5	Vergl.-Probe
Sauerst. (%)	0,19	0,22	0,25	0,24	0,20	0,25
Stickst. (%)	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Wasserst. (ppm)	<50	<50	<50	<50	<50	<50
Kohlenst. (ppm)	30	38	41	33	35	70
Kalium (ppm)	3	5	7	6	< 3	210
Natrium (ppm)	18	21	18	22	25	125
Eisen (ppm)	< 5	8	12	13	< 5	40
Chrom (ppm)	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3
Nickel (ppm)	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3
Magnesium (ppm)	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	50

Tabelle 4

Produkt	Beisp. Nr. 1	Beisp. Nr. 2	Beisp. Nr. 3	Beisp. Nr. 4	Beisp. Nr. 5	Verg.-Probe
Sinterdichte (g/cm ³)	5,3	5,4	5,5	5,3	5,3	5,1
Kapazitätsausbeuten:						
Spezifische Ladung (mC/g)	25,5	28,5	30,0	28,5	26,0	22,5
Vol.-spezif. Ladung (mC/ml)	135	154	165	151	138	115
Spezif. Leckstrom (mA/g)	2,1	2,8	3,6	2,8	2,3	5,1
relat. Leckstrom (nA/m ² C)	0,08	0,1	0,12	0,1	0,090	0,22
Durchschlagsspannung (Volt)	150	130	130	130	145	120

Ergebnisse der elektrischen Tests			
Parameter:	Pressdichte:	5,0 g/cm ³	
	Anodengewicht:	0,2 g	
	Sinterung:	1500 °C, 20 Minuten	
5	Formierung:	70 Volt, 70 mA/g bei 60 °C	

10 Ansprüche

1. Aus Agglomeraten bestehende Erdsäuremetallpulver für pulvermetallurgische Anwendungen zur Herstellung von Sinterkörpern, dadurch gekennzeichnet, daß die durchschnittliche Korngröße der Agglomerate nicht mehr als 2,0 µm (FSSS), bevorzugt nicht mehr als 1,7 µm (FSSS), beträgt und die Agglomerate aus primären Einzelkörnern bestehen, deren durchschnittliche Korngröße nicht mehr als 0,7 µm (FSSS) beträgt.
2. Erdsäuremetallpulver, gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Agglomerate zu 100 % ein Siebe einer Maschenweite von 250 µm passieren.
3. Erdsäuremetallpulver, gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen Gesamt-Alkaligehalt von maximal 30 ppm aufweisen, wobei der Kaliumwert 10 ppm nicht übersteigt.
4. Erdsäuremetallpulver gemäß einem oder mehrerer der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen Gesamt-Gehalt an Eisen, Chrom und Nickel von maximal 30 ppm aufweisen, wobei Chrom und Nickel jeweils 5 ppm nicht übersteigen.
5. Erdsäuremetallpulver gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Erdsäuremetall Tantal ist.
6. Erdsäuremetall gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß Sinteranoden aus diesem Metallpulver bei 1500 °C 20 Minuten gesintert, eine spezifische elektrische Ladung von mehr als 25 Millicoulomb pro Gramm und eine volumenbezogene Ladung von mindestens 120 Millicoulomb pro Kubikzentimeter aufweisen.
7. Erdsäuremetall gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet daß die spezifische Oberfläche des Primär-Tantalpulvers, nach der BET-Methode gemessen, mindestens 1,5 Quadratmeter pro Gramm beträgt.
8. Verfahren zur Herstellung der Erdsäuremetallpulver gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, mittels Umsetzung von Alkali-Erdsäure-Doppelhalogeniden und/oder Erdsäurehalogeniden mit Alkalimetall gegebenenfalls unter Zusatz von Inertsalzen in Form von Alkalihalogeniden, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung so durchgeführt wird, daß die Alkali-Erdsäure-Doppelhalogenide und/oder Erdsäurehalogenide von ihrer Umsetzung als Feststoffe in der Reaktionsmischung vorliegen.
9. Verfahren gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß Tantal- und/oder Niob-Salze eingesetzt werden und die Umsetzung bei Temperaturen unterhalb 600 °C, bevorzugt zwischen 400 und 600 °C, durchgeführt wird.

40

45

50

55

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.